

P442A



AN

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 43 39 502 A 1

51 Int. Cl. 6:  
C 23 F 1/14  
C 23 F 1/44  
C 23 G 1/24

21 Aktenzeichen: P 43 39 502.3  
22 Anmeldetag: 24. 11. 93  
43 Offenlegungstag: 1. 6. 95

DE 43 39 502 A 1

## 71 Anmelder:

Thöne, Carl-Stefan, 46395 Bocholt, DE; Brendel,  
Hans-Dieter, Dr., 95444 Bayreuth, DE

## 72 Erfinder:

gleich Anmelder

54 Verfahren zum naßchemischen Entfernen von Hartstoffschichten von Oberflächen cobalt-, nickel- und wolframhaltiger Substrate, vornehmlich von Hartmetallsubstraten

57 Mit den bis dato bekannten Verfahren sind Hartstoffschichten von Cobalt-, Nickel- und Wolfram-haltigen Substraten, speziell von Hartmetallwerkzeugen, nicht ohne Zerstörung der Substratoberfläche zu entfernen, da einerseits Schichtmaterial (z. B. Titannitrid) und Substratbestandteil (z. B. Wolframcarbid) in ihrem chemischen Verhalten sehr ähnlich sind, andererseits unter diesen Reaktionsbedingungen andere Bestandteile des Substrates wie Cobalt und Nickel ausgelöst werden. Das neue Verfahren soll die selektive Entfernung der Hartstoffschicht ohne Auslösung von Substratbestandteilen ermöglichen, so daß die Substratoberfläche ohne vorherige mechanische und/oder chemische Nachbehandlung wiederbeschichtet werden kann. Einer basischen Wasserstoffperoxid-Lösung werden organische und anorganische Inhibitoren und eine Halogenid-Verbindung wie z. B. Natriumtetrachloroborat zugesetzt. Ein oxidationsstabiles Netzmittel erhöht zudem die Benetzung der Substratoberfläche. Das Entschichtungsgut wird in diese Lösung eingebracht, bis die Hartstoffschicht vollständig entfernt ist. Die Badtemperatur wird dabei zwischen 20° und 30° gehalten. Die Entschichtungsdauer beträgt je nach Schichtdicke etwa ein bis zwei Stunden. Entschichtung von Hartmetall-Substraten zwecks Wiederbeschichtung.

DE 43 39 502 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum selektiven Entfernen von Hartstoffschichten wie TiN, TiCN, TiAlN und CrN auf Werkzeugen aus Hartmetall oder Co-, Ni- bzw. W-haltigen Grundmaterialien ohne Beeinträchtigung der ursprünglichen Oberflächenbeschaffenheit.

Generell stellt das Entschichtungsverfahren einen wichtigen Schritt zur Materialeinsparung und damit zur Kostensenkung in der Werkzeugherstellung und -veredlung (z. B. durch CVD/PVD-Hartstoffbeschichtungen) dar, da Werkzeuge nach Fehlbeschichtung oder Verschleiß der Schicht nicht verworfen werden müssen, sondern mit geringem Kosten- und Personalaufwand nach Ent- und Wiederbeschichtung dem Produktionskreislauf wieder zugeführt werden können.

In der Vergangenheit wurden einige Verfahren zur Entschichtung hartstoffbeschichteter Substrate (Werkzeugen Schmuck, Maschinenteile und -komponenten) veröffentlicht.

So besteht eine Methode darin, TiN-Schichten mit Hilfe 35%iger Wasserstoffperoxidlösung bei einer Temperatur von 70–80°C abzulösen, wobei die freigelegte Oberfläche nachpoliert werden muß (DD 2 28 977 A3).

In einem anderen Verfahren werden TiN-beschichtete Teile aus rostfreiem Stahl in verdünnter Salpetersäure bei 70°C eingebracht. Die Entschichtungsdauer beträgt 20–50 Stunden. Auch in diesem Fall ist eine nachträgliche Politur der Substratoberfläche notwendig (GB 2127042 A).

Geringe Entschichtungsraten, generelle Unwirksamkeit bei tieferen Arbeitstemperaturen sowie Beeinträchtigung der Oberflächenbeschaffenheit durch Aufrauung, Lochkorrosion, Auslösung von Legierungsbestandteilen sowie Verfärbungen machen die aufgeführten Verfahren für das Entschichten hartstoffbeschichteter Substrate aus Hartmetall oder Cobalt-, Nickel- und/oder Wolfram-haltigen Werkstoffen unbrauchbar.

Ein weiteres Verfahren setzt als Entschichtungsreagens eine Peroxid-Verbindung, vorzugsweise Wasserstoffperoxid-Lösung, ein in Kombination mit Mineralsäuren wie Salpetersäure, Phosphor- und Phosphonsäuren sowie Mischungen aus diesen. Zudem werden Reaktionsbeschleuniger wie Oxide der Gruppe-VI-Elemente und Inhibitoren aus der Klasse der Alkyl-(2-Hydroxyethyl)Amine der Entschichtungslösung hinzugefügt. Die Reaktionstemperatur wird dabei zwischen 20 und 55°C gehalten. Auf Grund ihres sauren Charakters und der damit verbundenen signifikanten Kobalt-Auslösung aus der Substratoberfläche ist auch diese Verfahren nicht für eine schonende, zerstörungsfreie Entschichtung von cobalt-haltigen Substraten geeignet.

Mit einer Kombination aus Wasserstoffperoxidlösung und darin gelöster Komplexbildner lassen sich demgegenüber im neutralen bis schwach alkalischen Milieu in kurzen Behandlungszeiten und ohne jegliche Einbußen in der ursprünglichen Qualität der Substratoberfläche universell alle Hartstoffschichten des Typs TiX (X = N, CN, AlN) sowie CrN unabhängig vom Grundwerkstoff sofern nicht cobalt-haltig entfernen. Das Entschichtungsgut kann direkt danach wiederbeschichtet werden, ohne daß eine aufwendige Nachbearbeitung der Oberfläche durch Schleifen oder Polieren erforderlich ist. Aus bisher ungeklärten Ursachen kann dieses Verfahren nur bedingt auf die Entschichtung von Hartmetall- bzw. cobalt-haltigen Substraten angewandt

werden, da hierbei eine leichte Aufrauung der Oberfläche zurückbleibt, die für eine Wiederbeschichtung entweder chemisch oder mechanisch eingeebnet werden muß (DE 41 10 495 C1).

Gegenstand der Erfindung ist die Formulierung einer Rezeptur und ein entsprechendes Verfahren zur selektiven Entschichtung hartstoffbeschichteter Substrate aus cobalt-, nickel- und/oder wolfram-haltigen Grundmaterialien, insbesondere aus Hartmetall. Weiterhin ist Ziel und Aufgabe der Erfindung die Formulierung einer Entschichtungslösung, die eine schonende Entschichtung mit gleichzeitig hoher Ablösegeschwindigkeit und bei niedrigen Arbeitstemperaturen erlaubt.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht in der Formulierung einer Entschichtungslösung, die keinen nachteiligen Einfluß auf die originäre Oberflächenbeschaffenheit durch Korrosion, Abtrag, Kantenverrundung, Versprödung oder Materialerweichung ausübt. Fernerhin ist Gegenstand der Erfindung die universelle Entfernung aller marktüblichen keramischen Hartstoffschichten des Typs MeX (Me = Ti, Cr; X = N, CN, AlN) von schneidenden, spanenden und formgebenden Werkzeugen sowie anderen Gebrauchsgegenständen aus Hartmetall, ohne daß Funktionsflächen vor einer erneuten Beschichtung mechanisch nachgearbeitet werden müssen.

Ein grundsätzliches Problem der Entschichtung besteht darin, daß einerseits keramische Schichten sich durch eine ausgeprägte Resistenz selbst gegenüber stark korrosiven Medien auszeichnen und daher auf chemischem Wege nur mit sehr aggressiven Reagenzien bei hohen Temperaturen abzulösen sind; andererseits die darunterliegende Substratoberfläche von diesen nicht angegriffen werden soll bzw. durch entsprechende Zudosierung von Inhibitoren vor korrosivem Angriff geschützt werden muß. Bei der Entschichtung von hartmetall- oder allgemein bei cobalthaltigen Substraten kommt erschwerend hinzu, daß zum einen Cobalt in saurem Milieu in Lösung geht und erst im stark alkalischen passiviert, zum anderen das in Hartmetall enthaltene Wolframcarbid (WC) durch Alkalien ausgelöst wird (ein Effekt, der beim Elektropolieren bzw. Ätzen von Hartmetall ausgenutzt wird).

Das weitaus größere Problem ist der Tatsache zuzuschreiben, daß sowohl Schichtmaterial als auch wesentliche Bestandteile des Substrates keramischer Natur sind (TiN/WC).

Ansatzpunkt dieser Erfindung war die Suche nach einem spezifischen Reagenz für TiX (X = N, CN, AlN), das im schwach alkalischen Bereich seine größte Wirksamkeit entfaltet, ohne aber gleichzeitig Wolframcarbid aus der Substratoberfläche auszulösen. Zudem mußte mittels geeigneter Inhibitoren die Cobaltphase maskiert werden.

Es wurde nun gefunden, daß Halogenidverbindungen mit komplexierenden Eigenschaften in Zusammenwirkung mit basischen Lösungen von Peroxidverbindungen, vorzugsweise Wasserstoffperoxid, solche keramischen Schichten entfernen, aber das Substrat nicht angreifen. Dabei scheint es keine Rolle zu spielen, ob die Schichten nach dem PVD- oder CVD-Verfahren aufgetragen werden.

Sind hohe Entschichtungsraten gefordert, erzielt man durch Zugabe von Komplexbildnern wie Salze von Mon- und Dicarbonsäuren und Mischungen aus diesen sowie von geeigneten Netzmitteln wie z. B. Fluortensiden zur Entschichtungslösung exzellente Ergebnisse.

Eine bevorzugte Rezeptur sieht ein Alkalihydroxid in

einer Menge von 0,2–3 mol/l, Alkalisalze von Mono- bzw. Dicarbonsäuren sowie Mischungen davon in einer Menge bis zu 4 mol/l, 0,01–0,05 mol/l eines Halogenides und ein Netzmittel gelöst in ca. 1000 ml einer Wasserstoffperoxid-Lösung vor. Zum Schutz der freigelegten Substratoberfläche vor korrosivem Angriff werden der Lösung als Inhibitoren Hydrochinon und/oder Salicylsäureamid sowie Salze von VIII. Nebengruppe-Elementen zugefügt. Alkalicarbonate sind den entsprechenden Hydroxiden vorzuziehen, da sie zusätzlich zu ihrer Alkalität ebenfalls einen inhibtiven Effekt auf etwaige Oberflächenkorrosion ausüben. Allerdings müssen sie, um den angestrebten pH-Level zu erreichen, in entsprechend größerer Menge zugesetzt werden.

Salze organischer Säuren stellen generell eine effiziente Species von Komplexbildnern dar. Als sehr vorteilhaft haben sich hierbei Alkalisalze von Mono- und Dicarbonsäuren sowie Mischungen aus diesen erwiesen. Hinsichtlich ihrer Umweltverträglichkeit haben sie gegenüber dem Ethylendiamintetraacetat (EDTA) bzw. Nitrilotriacetat (NTA) deutliche Vorteile. So tragen sie nicht zur Remobilisierung von Schwermetall-Ionen bei und lassen sich z. B. oxidativ leicht in Abwasserbehandlungsanlagen zerstören.

Alkalibromide und -jodide haben sich als ebenso wirkungsvolle Halogenidverbindungen wie die entsprechenden Fluoride und Chloride erwiesen. Eine Rangfolge bzgl. ihrer Reaktivität läßt sich daher nicht daraus ableiten. Die besten Ergebnisse hinsichtlich Entschichtungsdauer und Güte der Substratoberfläche wurden indes mit Natriumtetrachloroborat erzielt.

Ein weiterer Vorteil des Verfahrens besteht in der bereits bei niedrigen Temperaturen vollständig und schnell verlaufenden Entfernung der Hartstoffschichten, wogegen frühere Verfahren bei Temperaturen > 50°C operieren bzw. lange Behandlungszeiten erfordern. Mit diesem Verfahren lassen sich Substrate bei Temperaturen zwischen 20–30°C durchaus in 0,5–2 Stunden (je nach Schichtdicke) vollständig entschichten. Verunreinigungen der Ausgangsstoffe mit Spuren von Erdalkalisalzen setzen die Wirksamkeit der Lösung erheblich herab.

Während des Entschichtungsprozesses ist es vorteilhaft, die Lösung zur Steigerung der Ablöserate in Bewegung zu halten. Dies läßt sich z. B. mit einem Magnetrührgerät und einem teflonbeschichteten Rührmagneten leicht bewerkstelligen.

Zudem wirkt sich die Zersetzung des Wasserstoffperoxids ausschließlich in H<sub>2</sub>O und O<sub>2</sub> gegenüber anderen Oxidationsmitteln günstig auf etwaige Entsorgungskosten aus. Die verbliebene Lösung kann nach Gebrauch einer konventionellen Abwasserbehandlungsanlage zugeführt werden.

## Ausführungsbeispiele

## Beispiel 1

Folgende Lösung:

Natriumhydroxid	2 mol/l
Natriumacetat	0,5 mol/l
Natriumoxalat	0,5 mol/l
Kaliumbromid	0,02 mol/l
Hydrochinon	0,01 mol/l
Nickelsulfat	0,001 mol/l
Fluortensid	0,01 mol/l
Wasserstoffperoxid-Lösung (30 Gew.%)	100 ml

wurde dazu benutzt, TiN-Schichten von zwei Wendschneidplatten (19 mm × 19 mm × 6 mm) aus Hartmetall mit ca. 8 Gew.% Kobaltanteil zu entfernen. Die Badtemperatur wurde auf 300°C gehalten. Nach etwa 40 Minuten war die Beschichtung vollständig und ohne jegliche Beschädigung der Substratoberfläche entfernt. Die Schneidplatten wurden wiederbeschichtet, eine mechanische Bearbeitung der Oberfläche davor war nicht erforderlich.

## Beispiel 2

In die folgende Lösung:

Kaliumhydroxid	1,5 mol/l
Kalium-Natrium-Tartrat	0,2 mol/l
Natriumoxalat	0,1 mol/l
Kaliumjodid	0,05 mol/l
Hydrochinon	0,01 mol/l
Salicylsäureamid	0,01 mol/l
Nickelsulfat	0,001 mol/l
Fluortensid	0,01 mol/l
Wasserstoffperoxid-Lösung (30 Gew.%)	100 ml

wurden zwei TiN/TiAlN-duplex-beschichtete Wendschneidplatten (19 mm × 19 mm × 6 mm) aus Hartmetall mit einem Kobaltanteil von 8 Gew.% eingebracht. Die Temperatur der Lösung wurde zwischen 20 und 30°C gehalten. Nach etwa 1 Stunde war die Beschichtung vollständig entfernt. Die Substratoberfläche befand sich danach im ursprünglich metallisch-blankem Zustand und wurde im Anschluß daran wiederbeschichtet.

## Beispiel 3

In einem Bad folgender Zusammensetzung:

Ammoniumcarbonat	1,0 mol/l
Natriumacetat	0,5 mol/l
Natriumoxalat	0,1 mol/l
Natriumtetrachloroborat	0,05 mol/l
Hydrochinon	0,02 mol/l
Nickelsulfat	0,001 mol/l
Fluortensid	0,01 mol/l
Wasserstoffperoxid-Lösung (30 Gew.%)	200 ml

wurden fünf Kühlkanalbohrer (Länge 120 mm, Ø 8 mm) innerhalb von 40 Minuten vollständig entschichtet. Die Temperatur der Lösung wurde auf etwa 25°C gehalten. Ein Angriff der Substratoberfläche trat nicht ein, eine Kantenverrundung der Schneidkanten konnte ebenfalls nicht beobachtet werden. Die metallisch-blanken Bohrer wurden anschließend ohne vorherige mechanische Nachbearbeitung wiederbeschichtet.

## Patentansprüche

1. Verfahren zum naßchemischen Entfernen von Hartstoffschichten von Oberflächen Cobalt-, Nickel- und/oder Wolfram-haltiger vornehmlich Hartmetall- Substrate, **dadurch gekennzeichnet**, daß das hartstoffbeschichtete Substrat in einer Lösung bestehend aus Alkalien wie z. B. Natriumhydroxid, einem Oxidationsmittel, vorzugsweise Wasserstoffperoxid sowie einer wirksamen Menge von Alkalisalzen Mono- bzw. Dicarbonsäuren (sowie Mischungen aus diesen) und Halogeniden als komplexierende Verbindungen eingebracht wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Hydrochinon und/oder Salicylsäureamid sowie Salze von VIII. Nebengruppen-Elementen als Inhibitoren der Entschichtungslösung in ausreichender Menge zugesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine gleichmäßig und schnell verlaufende Entschichtung durch Zugabe eines Netzmittels wie z. B. oxidationsstabiler Fluortenside erheblich unterstützt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Ablösung der Hartstoffschicht bereits bei Temperaturen zwischen 20—30°C schnell und vollständig erfolgt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß zur Temperierung der Badlösung vorteilhafterweise doppelwandige Behältnisse und Kontaktthermometer für die Steuerung des Kühlmittelzuflusses und Kühlaggregate mit Temperaturregler und Isopropanol/Trockeneis-Mischungen als Kühlmittel verwendet werden.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Entschichtungsgut nach dem Entschichten durch Tauchen in einer wasserverdrängenden Flüssigkeit, vorzugsweise in Klarspüllösungen oder sog. Dewatering-Fluids, getrocknet und gleichzeitig mit einem dünnen Korrosionsschutzfilm überzogen wird.